

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-270200
(P2003-270200A)

(43)公開日 平成15年9月25日(2003.9.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 1 N 27/406		H 0 1 M 8/04	Z 2 G 0 0 4
27/416		G 0 1 N 27/58	Z 5 H 0 2 7
H 0 1 M 8/04		27/46	3 1 1 H
			3 7 1 G

審査請求 未請求 請求項の数33 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願2002-77703(P2002-77703)

(22)出願日 平成14年3月20日(2002.3.20)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 山田 淳夫

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 日隈 弘一郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74)代理人 100076059

弁理士 逢坂 宏

Fターム(参考) 2G004 ZA01

5H027 AA06 KK31

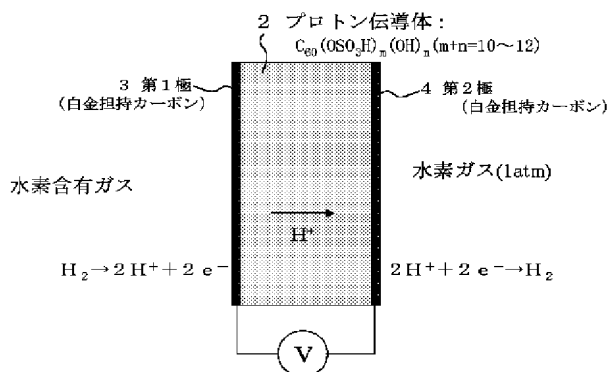
(54)【発明の名称】 水素ガスセンサー及びそれを用いた水素ガスセンシング方法

(57)【要約】

【課題】 極めてシンプルな構造であり、水分の有無に左右されず、特に乾燥状態においても敏速に正常作動し、かつ幅広い温度領域において使用可能で、従来にない低消費電力とガス選択性を実現することができる、水素ガスセンサー及びそれを用いた水素ガスセンシング方法を提供すること。

【解決手段】 炭素原子を主成分とするクラスターの炭素原子に少なくとも一つのプロトン解離性の基を導入し、これによって得られたクラスター誘導体によって構成されたプロトン伝導体を用いることを特徴とする水素ガスセンサー。水素含有ガスを供給する工程と；前記水素をプロトンに分解する工程と；前記プロトンが、炭素原子を主成分とするクラスターの炭素原子に少なくとも一つのプロトン解離性の基を導入し、これによって得られたクラスター誘導体によって構成されたプロトン伝導体を移動することにより生じた起電力を測定する工程と；を有する水素ガスセンシング方法。

本発明における水素ガスセンサー1の形態の一例



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素原子を主成分とするクラスターの炭素原子に少なくとも一つのプロトン (H^+) 解離性の基を導入し、これによって得られたクラスター誘導体によって構成されたプロトン伝導体を用いることを特徴とする水素ガスセンサー。

【請求項2】 水素ガスをプロトンに分解する触媒と、前記触媒により分解されたプロトンが前記プロトン伝導体を移動することによって生じる起電力を測定する起電力測定手段とを有する、請求項1に記載した水素ガスセンサー。

【請求項3】 水素ガスをプロトンに分解する触媒を有する第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持された前記プロトン伝導体と、前記第1極と第2極の間に生じた起電力を測定する起電力測定手段とを有する、請求項1に記載した水素ガスセンサー。

【請求項4】 前記第2極が、前記第1極で生成されかつ前記プロトン伝導体を移動してきた前記プロトンを水素ガスに還元する触媒を有する、請求項3に記載した水素ガスセンサー。

【請求項5】 前記第1極の前記プロトン伝導体が配されていない面側に、測定対象となる水素含有ガスが供給されるか或いは水素含有ガスで満たされる、請求項3に記載した水素ガスセンサー。

【請求項6】 前記プロトンを水素ガスに還元する反応の参照電位が規定可能である、請求項5に記載した水素ガスセンサー。

【請求項7】 前記第2極の前記プロトン伝導体が配されていない側に接触するガスの水素分圧値が予め分っている、請求項3に記載した水素ガスセンサー。

【請求項8】 前記起電力測定手段により得られた起電力値から、水素濃度を算出する、請求項1に記載した水素ガスセンサー。

【請求項9】 前記第1極及び前記第2極を短絡するか或いは抵抗を介して接続し、その際に誘起される電流値を測定する手段を有する、請求項3に記載した水素ガスセンサー。

【請求項10】 前記第1極の隣接領域に、水素の拡散律速を起こす拡散層を有し、前記第1極及び第2極の間に電圧を印加した際の限界電流値を測定する手段を有する、請求項3に記載した水素ガスセンサー。

【請求項11】 燃料電池への水素リーク量又は水素供給濃度、或いは水素配管からの水素リーク量を検出するために、前記燃料電池又は水素配管に近接配置される、請求項1に記載した水素ガスセンサー。

【請求項12】 前記クラスターが、球殻状炭素クラスター分子 C_m (m は C_m が球殻状構造を形成し得る自然数。) からなる、請求項1に記載した水素ガスセンサー。

【請求項13】 前記クラスターが、籠状構造又は少な

くとも一部に開放端を持つ構造からなっている、請求項1に記載した水素ガスセンサー。

【請求項14】 前記クラスターが炭素クラスターを主成分とする、請求項1に記載した水素ガスセンサー。

【請求項15】 前記クラスターが線状又は筒状炭素質からなる、請求項1に記載した水素ガスセンサー。

【請求項16】 前記線状炭素質がカーボンナノファイバーである、請求項15に記載した水素ガスセンサー。

【請求項17】 前記筒状炭素質がシングルウォールカーボンナノチューブである、請求項15に記載した水素ガスセンサー。

【請求項18】 前記筒状炭素質がマルチウォールカーボンナノチューブである、請求項15に記載した水素ガスセンサー。

【請求項19】 前記クラスターがダイヤモンド構造を有する、請求項1に記載した水素ガスセンサー。

【請求項20】 前記プロトン解離性の基が、 $-XH$ (X は2価の結合手を有する任意の原子若しくは原子団、 H は水素原子である。) である、請求項1に記載した水素ガスセンサー。

【請求項21】 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 又は $-YOH$ (O は酸素原子である。また、 Y は2価の結合手を有する任意の原子若しくは原子団、 H は水素原子である。) である、請求項20に記載した水素ガスセンサー。

【請求項22】 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OPO(OH)_2$ 、 $-C_6H_4-SO_3H$ のいずれかより選ばれる基である、請求項21に記載した水素ガスセンサー。

【請求項23】 前記クラスターに、前記プロトン解離性の基と、電子吸引基とが導入されている、請求項1に記載した水素ガスセンサー。

【請求項24】 前記電子吸引基が少なくともニトロ基、カルボニル基、カルボキシル基、ニトリル基、ハロゲン化アルキル基及びハロゲン原子のいずれかを含む、請求項23に記載した水素ガスセンサー。

【請求項25】 前記プロトン伝導体が、実質的に前記クラスター誘導体のみからなる、請求項1に記載した水素ガスセンサー。

【請求項26】 前記プロトン伝導体が、前記クラスター誘導体と高分子材料を含有する、請求項1に記載した水素ガスセンサー。

【請求項27】 前記高分子材料が電子伝導性を示さない材料である、請求項26に記載した水素ガスセンサー。

【請求項28】 前記高分子材料が、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコールから選ばれる少なくとも1種である、請求項26に記載した水素ガスセンサー。

【請求項29】 前記高分子材料の含有量が50重量%

以下である、請求項26に記載した水素ガスセンサー。

【請求項30】 前記高分子材料がポリテトラフルオロエチレンであり、その含有量が3重量%以下である、請求項26に記載した水素ガスセンサー。

【請求項31】 前記プロトン伝導体が厚さ300 μ m以下の薄膜である、請求項1に記載した水素ガスセンサー。

【請求項32】 水素含有ガスを供給する工程と；前記水素をプロトンに分解する工程と；前記プロトンが、炭素原子を主成分とするクラスターの炭素原子に少なくとも一つのプロトン（H⁺）解離性の基を導入し、これによって得られたクラスター誘導体によって構成されたプロトン伝導体を移動することにより生じた起電力を測定する工程と；を有する水素ガスセンシング方法。

【請求項33】 請求項2～31のいずれか1項に記載した水素ガスセンサーを用いる、請求項32に記載した水素ガスセンシング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素ガスセンサー及びそれを用いた水素ガスセンシング方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】産業革命以後、自動車等の動力源としてはもちろん、電力発生など多岐に渡ってガソリン、軽油などの化石燃料が用いられてきた。この化石燃料の利用により、人類は飛躍的な生活水準の向上や産業の発展を享受した。

【0003】しかしながらその反面、地球は深刻な環境破壊の脅威にさらされ、さらに化石燃料の長期的安定供給にも疑問が投げかけられている。そこで、化石燃料に代わる代替クリーンエネルギーとして水素燃料が注目されている。これは水素燃料が燃焼後には水のみを発生させるためである。

【0004】燃料電池に代表される水素エネルギーシステムを構成するうえで、水素の濃度を検出する必要性は高い。特に、システムの安全性を確保する上での役割は重要で、水素ガスの漏れ検出や水素の希釈ガスが爆発限界以下であることをチェックする等の局面は多分にでてくると考えられる。

【0005】従来の水素ガスセンサーは、下記に示すように、酸化物半導体の一つである酸化スズの表面に吸着している酸素（電気抵抗が大きい）と、水素ガスとの反応に伴い生成される酸化スズ（電気抵抗が小さい）との電気抵抗の変化を検出し、水素の濃度を算出している。

【0006】

【化1】



【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら従来の水

素ガスセンサーは、上述したように、酸化物半導体の一つである酸化スズの表面に吸着している酸素と、水素ガスとの反応に伴う酸化スズとの電気抵抗の変化を検出しているが、このために酸素分子の吸脱着を十分に起こさせることが重要であり、これにはセンサー素子を400℃程度に加熱する必要がある。これは、消費電力を大幅に増加させると同時に、素子を耐熱構造にする必要がある等の問題が避けられない。さらに、水素ガスの他にもメタンガス、一酸化炭素等の可燃性ガスにも応答してしまうという問題も抱えている。

【0008】一方、高温領域で作動する固体プロトン（水素イオン）伝導体を用いた水素ガスセンサーも知られているが、この場合は素子全体を高温に曝す必要があり、これにより材料特性が劣化することあり、また、炭化水素ガス等と容易に反応して分解し、水素濃度の測定精度が低下する或いは測定が不可能になるといった問題がある。

【0009】常温領域で安定に動作する水素センサーを構成するには、常温で安定に動作する固体プロトン伝導体が不可欠である。この固体プロトン伝導体としては、パーフルオロスルホン酸樹脂（例えばDopont社製、商品名Nafion（R）等）に代表される高分子固体電解質が挙げられ、これは湿潤状態に置かれると、常温付近で高いプロトン伝導性を示す。

【0010】即ち、パーフルオロスルホン酸樹脂を例にとると、そのスルホン酸基より電離したプロトンは、高分子マトリックス中に大量に取り込まれている水分と結合（水素結合）してプロトン化した水、つまりオキソニウムイオン（H₃O⁺）を生成し、このオキソニウムイオンの形態をとってプロトンが高分子マトリックス内をスムーズに移動することができるので、この種のマトリックス材料は常温下でもかなり高いプロトン伝導効果を発揮できる。

【0011】しかしながら、パーフルオロスルホン酸樹脂は、湿潤状況下でのみプロトン伝導性を示すために乾燥条件下では機能させることができない。

【0012】また、一定の湿度以上の環境下では機能することが期待されるが、乾燥条件下で保存された後に使用する場合には、電解質全体を湿潤させるための時間がかかり、始動特性が重視されるセンサーには不適である。また、ナフィオン等のパーフルオロスルホン酸樹脂は、水のドリフト（流動）や回転がプロトン伝導に本質的に寄与しているため、水点下の環境下では水分の凍結が起り、一方100℃以上の環境下では水分の沸騰が起るためにプロトン伝導性を殆ど示さず、センサーの使用温度範囲が限定されるという問題もある。さらに、ナフィオンは水素透過性があり、かつ湿度依存性を持つために、特に水素濃度の高い領域でのセンサーの定量性に影響を及ぼす。

【0013】本発明は、上述したような問題点を解決す

るためになされたものであって、その目的は、極めてシンプルな構造であり、水分の有無に左右されず、特に乾燥状態においても敏速に正常作動し、かつ室温付近から300℃程度の幅広い温度領域において使用可能で、従来にない低消費電力とガス選択性を実現することができる、水素濃度を測定する水素ガスセンサーを提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、炭素原子を主成分とするクラスターの炭素原子に少なくとも一つのプロトン(H⁺)解離性の基を導入し、これによって得られたクラスター誘導体によって構成されたプロトン伝導体を用いることを特徴とする水素ガスセンサーに係るものである。

【0015】また、水素含有ガスを供給する工程と；前記水素をプロトンに分解する工程と；前記プロトンが、炭素原子を主成分とするクラスターの炭素原子に少なくとも一つのプロトン(H⁺)解離性の基を導入し、これによって得られたクラスター誘導体によって構成されたプロトン伝導体を移動することにより生じた起電力を測定する工程と；を有する水素ガスセンシング方法に係るものである。

【0016】ここで、本発明において、「プロトン(H⁺)の解離」とは、電離によりプロトンが官能基から離れることを意味し、「プロトン解離性の基」とは、プロトンが電離により離脱し得る官能基を意味する。

【0017】本発明によれば、前記プロトン伝導体は、炭素原子を主成分とするクラスターの炭素原子に少なくとも一つのプロトン解離性の基を導入し、これによって得られたクラスター誘導体によって構成されているので、乾燥環境下でも良好なプロトン伝導特性を示す。従って、本発明の水素ガスセンサーの動作及びその始動特性において湿度に関する制約がなく、真空を含む乾燥環境下での使用が可能となる。但し、前記プロトン伝導体は、乾燥状態で十分なプロトン伝導性を示すが、水分が存在していても差支えない(この水分は外部から浸入したものでよい)。

【0018】また、このプロトン伝導体は常温を含む広い温度域(少なくとも約160℃～40℃の範囲)にわたって高プロトン伝導性を発揮することが可能であり、より広い温度領域においてセンサーを動作させることができる。

【0019】さらに、前記クラスターは構造的に安定であり、基本的に化学的にも安定である。このクラスターの炭素原子に少なくとも一つの前記基を導入して得られる前記クラスター誘導体の中には、300℃以上の状況下においても構造・化学的な安定性を有するものもあり、過酷な高温下でのセンサー動作も可能となる。

【0020】また、前記クラスター間には強い凝集力が働くために、例えば緻密な膜を形成することができる。

その結果、水素ガスの透過を最小限に抑えることができ、幅広い水素濃度領域において正確な測定を行うことが可能となる。

【0021】従って、本発明の水素ガスセンサーは、極めてシンプルな構造であり、水分の有無に左右されず、特に乾燥状態でも敏速に正常作動し、かつ幅広い温度領域において使用可能であり、従来にない低消費電力とガス選択性を実現する、高機能な水素ガスセンサーである。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明に基づく水素ガスセンサーは、水素ガスをプロトンに分解する触媒と、前記触媒により分解されたプロトンが前記プロトン伝導体を移動することによって生じる起電力を測定する起電力測定手段とを有することが望ましい。

【0023】具体的には、水素ガスをプロトンに分解する前記触媒、例えば白金などを有する第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持された前記プロトン伝導体と、前記第1極と第2極の間に生じた起電力を測定する前記起電力測定手段とを有する構造であることが望ましい。そして、前記第1極の前記プロトン伝導体が配されていない面側に、測定対象となる水素含有ガスが供給されるか或いは水素含有ガスで満たされることが好ましい。

【0024】前記第2極は、前記第1極で生成されかつ前記プロトン伝導体を移動してきた前記プロトンを水素ガスに還元する触媒を有していることが好ましく、前記触媒としては、例えば白金などが挙げられる。

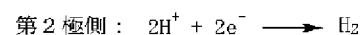
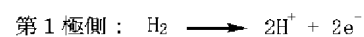
【0025】また、前記プロトン伝導体は膜状であることが好ましく、前記クラスター間には強い凝集力が働き、緻密な膜を形成することができるので、例えば、厚さ300μm以下の薄膜としても、水素ガスの透過を最小限に抑えることができ、より幅広い水素濃度領域において正確な測定を行うことができる。

【0026】図1は、本発明に基づく水素ガスセンサー1の概略断面図である。

【0027】本発明に基づく水素ガスセンサー1は、プロトン伝導体2としての例えばC₆₀(OSO₃H)_n(OH)_n(但し、m+n=10~12)の両側に、前記第1極としての白金担持カーボン3及び前記第2極としての白金担持カーボン4が配されている。また、第1極3側には水素含有ガスが配され、第2極4側には1atmの水素ガスが供給される。なお、第1極3上及び第2極4上では下記に示すような反応が生じる。

【0028】

【化2】



【0029】このメカニズムは、第1極3上で生成した

プロトン（水素イオン）が、プロトン伝導体2中の図面矢印方向に沿って第1極3から第2極4へと移動し、第2極4上で再び水素ガスへと還元される。

【0030】本発明に基づく水素ガスセンサー1は、第2極4のプロトン伝導体2が配されていない側に接触するガスの水素分圧値が予め分っており、また、前記プロトンを水素ガスに還元する反応の参照電位が規定可能であり、第1極3及び第2極4の間の起電力を測定し、前記水素含有ガス中の水素濃度を算出する手段を有することが好ましい。

【0031】また、第1極3及び第2極4を短絡するか或いは抵抗を介して接続し、その際に誘起される電流値を測定する手段を有していてもよい。

【0032】さらに、前記水素含有ガスが存在する第1極3の隣接領域に、水素の拡散律速を起こす拡散層を有し、第1極3及び第2極4の間に一定の電圧を印加した際の限界電流値を測定することで、前記水素含有ガス中の水素濃度を算出する手段を有していてもよい。前記拡散層を設置することにより、第1極3に供給される前記水素含有ガス量が一定となり、より効果的に水素濃度の測定を行うことが可能となる。

【0033】本発明に基づく水素ガスセンサーは、燃料電池への水素リーク量又は水素供給濃度、或いは水素配管からの水素リーク量を検出するために、前記燃料電池又は前記水素配管に近接配置されることが好ましい。

【0034】図2は、本発明に基づく水素ガスセンサー1の使用例を示す概略図である。

【0035】例えば図2（a）に示すように、燃料電池を構成する、水素極5と空気極6の間に膜状のプロトン伝導体2'が挟持されてなる、メンブレン（薄膜）と電極との多層膜（MEA膜：membrane & electro assembly）7において、空気極6側の近接領域に、本発明に基づく水素ガスセンサー1を設置することができる。

【0036】本発明に基づく水素ガスセンサー1のプロトン伝導体2が、炭素原子を主成分とする前記クラスターの炭素原子に少なくとも一つの前記プロトン解離性の基を導入し、これによって得られた前記クラスター誘導体によって構成されているので、特に、乾燥雰囲気下及び広い温度領域においても、燃料電池への水素リーク量の測定を効果的に行うことが可能となる。

【0037】また、前記クラスター間には強い凝集力が働くために、例えば緻密な膜を形成することができるので、水素ガスの透過を最小限に抑えることができ、幅広い水素濃度領域において正確な測定を行うことが可能となる。

【0038】一方、水素ガスセンサー1を水素極5側の近接領域に設置してもよく、この場合にも、水素ガスセンサー1は乾燥雰囲気下及び広い温度領域において、燃料電池への水素供給濃度の測定を効果的に行うことができる。例えば、本発明に基づく水素ガスセンサー1を用

いることにより、水素極5側の水素供給濃度が一定値を超えたときには水素ガスの供給を一時的に停止させ、一定値以下となったときに再び供給を開始するなどの、より高効率な燃料電池の駆動が実現可能となる。

【0039】また、図2（b）に示すように、水素配管8の近接領域に本発明に基づく水素ガスセンサー1を設置してもよく、この場合は、水素配管8の接合部9からの水素リーク量を検出することができる。

【0040】本発明に基づく水素ガスセンサー1のプロトン伝導体2が、炭素原子を主成分とする前記クラスターの炭素原子に少なくとも一つの前記プロトン解離性の基を導入し、これによって得られた前記クラスター誘導体によって構成されているので、特に、乾燥雰囲気下及び広い温度領域においても、水素配管8の接合部9からの水素リーク量の測定を効果的に行うことが可能となる。

【0041】さらに、前記クラスター間には強い凝集力が働くために、例えば緻密な膜を形成することができる。その結果、水素ガスの透過を最小限に抑えることができ、幅広い水素濃度領域において正確な測定を行うことが可能となる。

【0042】本発明に用いる前記プロトン伝導体は、炭素を主成分とする前記クラスターの炭素原子に少なくとも一つの前記プロトン解離性の基を導入し、これによって得られる前記クラスター誘導体を主成分として含むことを特徴とする。

【0043】本発明者の検討によれば、炭素質に良好なプロトン伝導性を付与するためには、炭素質にできるだけ大量のプロトン伝導パス（移動サイト又はチャネル）を形成する必要がある。そのため、好ましくはできるだけ小さなクラスターを用いて、その外側に少なくとも一つの前記プロトン解離性の基を導入すれば、バルク全体として良好なプロトン伝導性が発揮されることを見出すことができた。

【0044】前記クラスターとは、通常は数個から数百個の原子が結合又は凝集して形成されている集合体のことであり、この凝集（集合）体によってプロトン伝導性能が向上すると同時に、化学的性質を保持して膜強度が十分となり、層を形成し易い。また、上記の「炭素を主成分とするクラスター」とは、炭素原子が、炭素-炭素間結合の種類は問わず数個から数百個結合して形成されている集合体のことである。但し、必ずしも100%炭素クラスターのみで構成されているとは限らず、他原子の混在もあり得る。このような場合も含めて、炭素原子が多数を占める集合体を前記クラスターと呼ぶこととする。

【0045】本発明において、前記クラスターは、球殻状炭素クラスター分子C_m（mはC_mが球殻状構造を形成し得る自然数。）であることが望ましい。

【0046】例えば、前記プロトン解離性の基の導入対

象となる母体としてのフラーレン分子は、球殻状クラスター分子であれば特に限定しないが、通常は C_{36} 、 C_{60} (図5 (A) 参照)、 C_{70} (図5 (B) 参照)、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84} などから選ばれるフラーレン分子の単体、もしくはこれらの2種以上の混合物が好ましく用いられる。

【0047】これらのフラーレン分子は、1985年に炭素のレーザアブレーションによるクラスタービームの質量分析スペクトル中に発見された (Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.E. Nature 1985, 318, 162.)。実際にその製造方法が確立されるのは更に5年後のことで、1990年に炭素電極のアーカ放電法による製造法が見出され、それ以来、フラーレンは炭素系半導体材料等として注目されてきた。

【0048】本発明者はこのフラーレン分子の誘導体につき、そのプロトン伝導性を種々検討した結果、フラーレンの構成炭素原子に水酸基を導入して得られるポリ水酸化フラーレンは、乾燥状態でも、常温域を挟む広い温度範囲、即ち、水の凝固点や、沸点を超えた温度範囲 (少なくとも 160°C ～ 40°C) で高いプロトン伝導性を示すことを見出すことができた。そして、このプロトン伝導性は水酸基に代えて硫酸水素エステル基- OSO_3H をフラーレンの構成炭素原子に導入したときに、より顕著になることが知見できた。

【0049】さらに詳述すると、ポリ水酸化フラーレンは、図3に示す如く、フラーレンに複数の水酸基を付加した構造を持ったものの総称であり、通称「フラレノール (Fullerenol)」と呼ばれている。当然の事ながら、水酸基の数やその分子内配置などには幾つかのバリエーションも可能である。フラレノールは1992年にChiangらによって最初に合成例が報告された (Chiang, L. Y.; Swirczewski, J.W.; Hsu, C.S.; Chowdhury, S.K.; Cameron, S.; Creegan, K., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, 1791)。以来、一定量以上の水酸基を導入したフラレノールは、特に水溶性である特徴が目され、主にバイオ関連の技術分野で研究されてきた。

【0050】本発明者は、そうしたフラレノールを図4 (A) に概略図示するように凝集体とし、近接し合ったフラレノール分子 (図中、○はフラーレン分子を示す。) の水酸基同士に相互作用が生じるようにしたところ、この凝集体はマクロな集合体として、高いプロトン伝導特性 (換言すれば、フラレノール分子のフェノール性水酸基からの H^+ の解離性) を発揮することを初めて知見することができた。

【0051】このような効果は、フラレノール以外に例えば複数の $-\text{OSO}_3\text{H}$ 基をもつフラーレンの凝集体をプロトン伝導体として用いることによって発揮される。前記 OH 基が OSO_3H 基と置き換わった図4 (B) に示すようなポリ水酸化フラーレン、即ち硫酸水素エステル化フラレノールは、やはりChiangらによって

1994年に報告されている (Chiang, L.Y.; Wang, L. Y.; Swirczewski, J.W.; Soled, S.; Cameron, S., J. Org. Chem. 1994, 59, 3960)。硫酸水素エステル化されたフラーレンには、一つの分子内に OSO_3H 基のみを含むものもあるし、或いはこの基と水酸基をそれぞれ複数、持たせることも可能である。

【0052】上述したフラーレン誘導体を多数凝集させた時、それがバルク又はフラーレン誘導体の集合体として示すプロトン伝導性は、分子内に元々含まれる大量の水酸基や OSO_3H 基に由来するプロトンが移動に直接関わるため、雰囲気から水蒸気分子などを起源とする水素、プロトンを取り込む必要はなく、また、外部からの水分の補給、とりわけ外気より水分等を吸収する必要もなく、雰囲気に対する制約はない。

【0053】本発明に用いられるプロトン伝導体においては、一つのフラーレン分子中にかなり多くの水酸基及び OSO_3H 基等を導入することができるため、伝導に関与するプロトンの、伝導体の単位体積あたりの数密度が非常に多くなる。これが、本発明に用いられる前記プロトン伝導体を実効的な伝導率を発現する理由である。

【0054】また、これらの誘導体分子の基体となっているフラーレン分子は特に求電子性の性質を持ち、このことが酸性度の高い OSO_3H 基のみならず、水酸基等においても水素イオンの電離の促進に大きく寄与していると考えられる。プロトンの伝導は、導入された基を介したものが大きく寄与しているものと考えられるが、フラーレン誘導体の場合には、フラーレン分子の求電子性の性質により、外郭を経由した伝導も含まれる可能性があると思われる。これが、本発明に用いられる前記プロトン伝導体が優れたプロトン伝導性を示すもう一つの理由である。

【0055】かかるプロトン伝導体は、その殆どが、フラーレン分子の炭素原子で構成されているため、重量が軽く、変質もし難く、また比較的清浄で、プロトン伝導特性に悪影響を与えるような汚染物質も含まれていない。さらに、フラーレン分子の製造コストも急激に低下しつつある。資源的、環境的、経済的又は上記の他の観点からみて、フラーレン分子は他のどの材料にもまして、理想に近い炭素系材料であると考えられる。

【0056】さらに本発明者の検討によれば、前記プロトン解離性の基は、前述した水酸基や OSO_3H 基に限定する必要はない。

【0057】即ち、このプロトン解離性の基は式 $-\text{XH}$ で表され、Xは2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団であればよい。更には、この基は式 $-\text{OH}$ 又は $-\text{YOH}$ で表され、Yは2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団であればよい。

【0058】具体的には、前記プロトン解離性の基としては、前記 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 以外に $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ のい

ずれかが好ましい。

【0059】さらに、フラーレン分子を構成する炭素原子に、前記プロトン解離性の基と共に、電子吸引基、例えば、ニトロ基、カルボニル基、カルボキシル基、ニトリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子（フッ素、塩素など）などが導入されていることが好ましい。図4（C）に、前記プロトン解離性の基としての例えば前記-OHの他に、Zを導入したフラーレン分子を示す。このZは、具体的には、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SO}_3\text{CF}_3$ などである（ここでRはアルキル基を表す）。このように電子吸引基が併存していると、その電子吸引効果のために、上記プロトン解離性の基からプロトンが解離し、これらの官能基を介して移動し易くなる。

【0060】但し、フラーレン分子に導入する前記プロトン解離性の基の数は、フラーレン分子を構成する炭素数の範囲内で任意でよいが、望ましくは5個以上とするのがよい。なお、フラーレン分子の π 電子性を残し、有効な電子吸引性を出すためには、前記基の数は、フラーレン分子を構成する炭素数の半分以上が好ましい。

【0061】前記フラーレン誘導体を合成するには、前記フラーレン分子の粉末に対し、例えば酸処理や加水分解等の公知の処理を適宜組み合わせることで、前記フラーレン分子の構成炭素原子に所望の前記プロトン解離性の基を導入することができる。

【0062】本発明では、こうして得られたフラーレン誘導体の粉末を所望の形状、例えばペレットや薄膜に加圧成形又はろ過による成形を行うことができる。この際、バインダーは不必要であり、成形態は実質的にフラーレン誘導体から成っており、このことは、プロトンの伝導性を高める上でも、プロトン伝導体の軽量化を達成する上でも有効である。

【0063】また、本発明において、前記プロトン伝導体は、一般に前記フラーレン誘導体（フラーレン分子を構成する炭素原子に前記プロトン解離性の基を導入したもの）と高分子材料とを含有してよい。

【0064】この高分子材料としては、公知の成膜性を有するポリマーから1種又は2種以上が用いられ、その配合量は、通常、50重量%以下に抑える。50重量%を越えると、プロトンの伝導性を低下させる恐れがあるからである。

【0065】このような構成のプロトン伝導体も、前記フラーレン誘導体を含有するので、前記プロトン伝導体とはほぼ同様のプロトン伝導性を発揮することができる。

【0066】しかも、フラーレン誘導体単独の場合と違って高分子材料に由来する成膜性が付与されており、既述したフラーレン誘導体の粉末圧縮成形品に比べ、強度の大きい、ガス透過防止能を有する柔軟なプロトン伝導性薄膜（厚みは通常300 μm 以下）として用いること

ができる。

【0067】前記高分子材料としては、プロトンの伝導性をできるだけ阻害（フラーレン誘導体との反応等による）せず、成膜性を有するものなら、特に限定はしない。しかし、通常は電子伝導性を持たず、良好な安定性を有するものが用いられる。その具体例を挙げると、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコールなどからなる群より選ばれた1種又は2種以上があり、これらは次に述べる理由からも、本発明にとって特に好ましい高分子材料である。

【0068】まず、ポリテトラフルオロエチレンが好ましいのは、他の高分子材料に比べ、少量の配合量で強度のより大きな薄膜を容易に成膜できるからである。この場合の配合量は、3重量%以下、好ましくは0.5～1.5重量%と少量ですみ、薄膜の厚みは通常、100 μm から1 μm までと薄くできる。

【0069】また、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールが好ましいのは、より優れたガス透過防止能を有する、プロトン伝導性の薄膜が得られるからである。この場合の配合量は5～15重量%の範囲とするのがよい。

【0070】ポリテトラフルオロエチレンにせよ、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールにせよ、それらの配合量が上述したそれぞれの範囲の下限値を下回ると、成膜に悪影響を及ぼすことがある。

【0071】かかるプロトン伝導体の薄膜を得るには、押出し成形を始め、加圧成形、ろ過、塗布等の公知の成膜手段を用いればよい。

【0072】次に、炭素クラスターを主成分とするクラスター誘導体からなるプロトン伝導体について説明する。

【0073】即ち、このプロトン伝導体は、炭素クラスターを母体とする炭素クラスター誘導体（炭素クラスターを構成する炭素原子に前記プロトン解離性の基を導入したもの）を主成分として含有している。

【0074】この場合、母体に前記炭素クラスターを用いるのは、良好なプロトン伝導性を付与するためには、大量の前記プロトン解離性の基を導入することが必要であり、これは前記炭素クラスターによって可能になるからである。しかし、このようにすると、固体状のプロトン伝導体の酸性度が著しく大きくなるが、前記炭素クラスターは他の通常の炭素質と違って酸化劣化し難く、耐久性に優れており、構成原子間が密に結合し合っているために、酸性度が大きであっても原子間の結合がくずれることなく（即ち、化学的に変化し難いため）、膜構造を維持することができる。

【0075】このような構成のプロトン伝導体も、乾燥状態で、上述したプロトン伝導体と類似した高いプロトン伝導性を発揮することができる。

【0076】前記炭素クラスターとは、炭素原子が、炭

素-炭素間結合の種類を問わず、数個から数百個結合して形成されている集合体のことである（但し、100%炭素から構成されていなくてもよい）。この集合体を図面で説明すると（但し、水酸基等の前記プロトン解離性の基は図示省略）、図6～図9に示すとおりであり、プロトン伝導体の原料としての選択の幅が広いものである。

【0077】まず、図6に示すものは、炭素原子が多数個集合してなる、球体又は長球、又はこれらに類似する閉じた面構造を有する種々の炭素クラスターである（但し、分子上のフラーレンも併せて示す）。それに対して、それらの球構造の一部が欠損した炭素クラスターを図7に種々示す。この場合は、構造中に開放端を有する点が特徴的であり、このような構造体は、アーク放電によるフラーレンの製造過程で副生成物として数多く見られるものである。炭素クラスターの大部分の炭素原子がSP3結合していると、図8に示すようなダイヤモンドの構造を持つ種々のクラスターとなる。

【0078】大部分の炭素原子がSP2結合しているクラスターは、グラファイトの平面構造を持つか、或いはフラーレンやナノチューブの全体又は一部の構造を有する。このうち、グラファイトの構造を有するものは、クラスターに電子伝導性を持つものが多いため、プロトン伝導体の母体としては好ましくない。

【0079】それに対し、フラーレンやナノチューブのSP2結合は、一部にSP3結合の要素を含んでいるため、電子伝導性を持たないものが多く、プロトン伝導体の母体として好ましい。

【0080】図9は、クラスター同士が結合した場合を種々示すものであり、このような構造体でも、本発明に適用できる。

【0081】本発明においては、前記炭素クラスターを構成する炭素原子に、上述したプロトン解離性の基を導入することが必要である。このプロトン解離性の基の導入手段としては、次の製造方法が好ましい。

【0082】即ち、まず炭素系電極のアーク放電によってカーボン粉末からなる炭素クラスターを製造し、続いてこの炭素クラスターを酸処理するか（硫酸などを用いる）、或いは加水分解等の処理を行うか、又は更にスルホン化又はリン酸エステル化等を適宜行うことによって、目的生成物であるクラスター誘導体を容易に得ることができる。

【0083】このクラスター誘導体はそのまま、バインダーなしで膜状やペレットなどの形状に加圧成形することができる。本発明において、母体であるクラスターは長軸の長さが100nm以下のもの、特に100Å以下のものが好ましく、それに導入する前記プロトン解離性の基は少なくとも一つとする。

【0084】さらに前記クラスターとして、籠状構造体（フラーレンなど）又は少なくとも一部に開放端を持つ

構造体が好ましい。このような欠陥構造のフラーレンは、フラーレンの反応性を持つと同時に、加えて欠陥部、即ち開放部は更に高い反応性を持つ。従って、酸処理等によって酸（プロトン）解離性の置換基導入が促進され、より高い置換基導入率が得られ、高いプロトン伝導性が得られる。また、フラーレンに比べて大量に合成することが可能となり、非常に安価に生産できる。

【0085】なお、本発明においては、母体の前記クラスターに導入する基の種類などは既述したものと共通している。

【0086】また、前記クラスター誘導体が、線状又は筒状炭素質に前記プロトン解離性の基を導入し、これによって得られる線状又は筒状炭素質誘導体を主成分として含有していてもよい。この線状又は筒状炭素質誘導体は、乾燥状態でもプロトンが解離し易く、しかもこのプロトン伝導体は常温を含む広い温度域（少なくとも約120℃～40℃）にわたって高伝導性を発揮することが可能である。上記のような材料がこのように優れた特性を発揮できる第1の理由は、母材である前記線状又は筒状炭素質が、それらの径に比べ軸方向が非常に長く、しかも線状又は筒状炭素質同士が複雑に絡んだ独自の形態若しくは構造を取ることができるため、その表面には前記プロトン解離性の基、例えば水酸基や OSO_3H 基等を多数導入できるからである（図10～図12参照）。

【0087】即ち、この材料によると、その特異な形態のために、水分子等のキャリア分子を移動媒体とせずプロトンの単独移動が可能になるまでプロトンの安定サイトの数を増やすことができ、しかもその安定サイトを材料全体にわたって連続的に配置することが可能である。

【0088】そして、前記プロトン解離性の基を導入して得られる前記線状又は筒状炭素質誘導体は、既述した種々の誘導体と混合して用いてもよい。

【0089】この線状又は筒状炭素質誘導体は、ハロゲン化線状又は筒状炭素質（前記線状又は筒状炭素質をハロゲン化処理して得られるもの）、若しくは非ハロゲン化線状又は筒状炭素質を原料とし、これを加水分解（OH基の導入の場合）、或いは加水分解及び酸処理（ OSO_3H 基の導入の場合）から選ばれる方法により処理することにより、容易に製造することができる。なお、前記ハロゲンの種類は限定しなくてもよいが、そのうちのフッ素などは実用的観点から好ましい。

【0090】以上は湿式化学法に基づく線状又は筒状炭素質誘導体の製造方法であるが、この他にもプラズマを用いる乾式製造法の手法も有効である。これはハロゲン化線状又は筒状炭素質を例えば酸素ガス中にてプラズマ処理し、次いで水素ガス中にてプラズマ処理するもので（OH基の導入の場合）、この手法も、前記線状又は筒状炭素質に前記プロトン解離性の基を効果的に導入することができる。

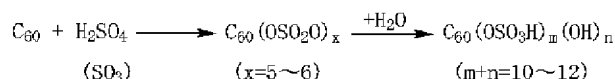
【0091】更に、本発明者による知見によると、こうして製造された線状又は筒状炭素質誘導体は、例えば水などの液体中に分散させ、これをろ過プロセスに通すことによって、容易にフィルム状とすることができる。

【0092】このフィルムは前記線状又は筒状炭素質誘導体の分子同士が絡み合った、緻密で強度の大きな安定性に富むプロトン伝導性の良好なフィルムである。従って、本発明に基づく水素ガスセンサーの前記プロトン伝導体として好適である。

【0093】ここで、前記線状炭素質は、直径が数ナノメートル以上、巨大なものでは直径が1 μm にも達するカーボンナノファイバー(CNF)であることが好ましい。また、前記筒状炭素質としては、直径がおおよそ数ナノメートル以下、代表的には1から2ナノメートルのカーボンナノチューブ(CNT)と呼ばれるものが好ましく、特に、単層のチューブからなるシングルウォールカーボンナノチューブ(SWCNT)と、2つ以上の層が同心円的に重なっているマルチウォールカーボンナノチューブ(MWCNT)の2種類が知られている。前記SWCNTの分子模型図を図10に示す。いずれも本発明における前記線状又は筒状炭素質に該当する代表例であり、本発明ではそれらに限定する必要はない。

【0094】これらの線状又は筒状炭素質の構成炭素原子にさらに前記プロトン解離性の基を導入して、前記線状又は筒状炭素質誘導体とすることが必要である。図10及び図11は水素基を導入してなる前記筒状炭素質誘導体を示し、図12は OSO_3H 基を導入してなる前記筒状炭素質誘導体を示す。

【0095】本発明に基づく水素ガスセンサーにおける



【0099】＜ポリ水酸化フラーレンの合成＞この合成は、文献(Chiang, L.Y.; Wang, L.Y.; Swirczewski, J.W.; Soled, S.; Cameron, S., J. Org. Chem. 1994, 59, 3960)を参考にして行った。

【0100】 C_{70} を約15%含む $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ フラーレン混合物の粉末2gを発煙硫酸30m l中に投じ、窒素雰囲気中で60℃に保ちながら3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やした無水ジエチルエーテル中に少しずつ投下し、その沈殿物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2:1混合液で2回洗浄した後、40℃にて減圧中で乾燥させた。更に、この乾燥物を60m lのイオン交換水中に入れ、85℃で窒素によるバブリングを行いながら10時間攪拌した。反応生成物は遠心分離によって沈殿物を分離し、この沈殿物をさらに純水で数回洗浄し、遠心分離を繰り返した後に、40℃で減圧乾燥した。このようにして得られた茶色の粉末のFT-IR測定を行ったところ、上記文献に示されている $\text{C}_{60}(\text{OH})_{12}$ のIRスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であるポリ水酸化フラーレンと確認された。上記の反応は、例えば C_{60} について次のように表すことができる。

プロトン伝導のメカニズムは図13に示すようになり、プロトン伝導部2は第1極(例えば負極側)3と第2極(例えば正極側)4との間に挟持され、解離したプロトン(H^+)は図面矢印方向に沿って第1極3側から第2極4側へと移動する。

【0096】

【実施例】＜ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル(部分エステル化)の合成＞この合成は、文献(Chiang, L.Y.; Wang, L.Y.; Swirczewski, J.W.; Soled, S.; Cameron, S., J. Org. Chem. 1994, 59, 3960)を参考にして行った。

【0097】 C_{70} を約15%含む $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ フラーレン混合物の粉末2gを発煙硫酸30m l中に投じ、窒素の雰囲気中にて、60℃に保ちながら3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴中で冷やしたジエチルエーテル中に少しずつ投下した。但し、この場合のジエチルエーテルは脱水処理を行っていないものを用いた。得られた沈殿物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2:1混合液で2回洗浄した後、40℃にて減圧下で乾燥させた。このようにして得られた粉末のFT-IR測定を行ったところ、前記文献に示されている、部分的に水酸基と OSO_3H 基を含むフラーレン誘導体のIRスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であると、確認できた。この反応は、例えば C_{60} について次のように表すことができる。

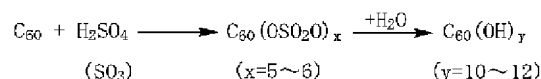
【0098】

【化3】

$\text{C}_{60}(\text{OH})_{12}$ のIRスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であるポリ水酸化フラーレンと確認された。上記の反応は、例えば C_{60} について次のように表すことができる。

【0101】

【化4】



【0102】実施例1

乾燥雰囲気下で、上記に得られたポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル $\text{C}_{60}(\text{OSO}_3\text{H})_m(\text{OH})_n$ (但し、 $m+n=10\sim12$)を10時間室温で放置した後、プロトン伝導度の時間依存性を測定した。結果を図14(a)に示す。

【0103】比較例1a

上記の実施例1と同様な条件下で、Nafion117のプロトン伝導度の時間依存性を測定した。結果を図1

4 (b) に示す。

【0104】比較例1b

乾燥雰囲気下でNafion 117を10時間室温で放置した後、気流ガスを加湿し、プロトン伝導度の時間依存性を測定した。結果を図14 (b) に併せて示す。

【0105】図14より明らかなように、実施例1のフラーレン誘導体は、乾燥雰囲気下において測定開始直後から良好なプロトン伝導特性を示したのに対して、比較例1aのNafionは乾燥雰囲気下では全くプロトン伝導特性を示さなかった。また、比較例1bの場合、加湿開始後35秒後によくプロトン伝導性が出現したが、これは伝導体膜全体が湿潤状態になるまでの時間が立ち上がり時間という形で現れたものである。

【0106】実施例2

フラーレン誘導体を用いた実施例1の実験を、さらに乾燥雰囲気中で長時間続けた結果、図15に示すように、15時間以上にわたって良好なプロトン伝導特性を示し続けた。

【0107】比較例2

十分に湿らせたNafionについて、乾燥雰囲気中でプロトン伝導度の時間依存性を測定したところ、図15に併せて示すように、急激に伝導度が低下した。これは、時間の経過と共に水分が脱離し、これによって伝導パスが確保できなくなったためである。

【0108】実施例3

湿度50%の雰囲気中で、上記に得られたポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル $C_{60}(OSO_3H)_m(OH)_n$ (但し、 $m+n=10\sim12$) のプロトン伝導特性の温度依存性を測定した。結果を図16に示すように、本発明に基づく水素ガスセンサーに用いられる前記プロトン伝導体としてのフラーレン誘導体は、0℃以下でもプロトン伝導特性の不連続性はなく、良好に機能していることが分かった。

【0109】比較例3

実施例3と同様な条件下で、Nafion 117のプロトン伝導特性の温度依存性を測定したところ、結果を図16に併せて示すように、0℃以下で急激にプロトン伝導度は低下しており、-20℃付近では殆ど伝導性を示さなくなった。これは、Nafion中の水分が凍結し、伝導パスが確保できなくなったためと考えられる。

【0110】実施例4

上記に得られたポリ水酸化フラーレン $C_{60}(OH)_{12}$ に対して熱重量分析を行ったところ、図17に示すように、300℃付近まで重量減少は観測されず、安定であった。

【0111】比較例4

Nafion 117に対して熱重量分析を行ったところ、図17に併せて示すように、約100℃以上でNafion中の水分が蒸発し始め、急激な重量減少が観測された。

【0112】実施例5

上記に得られたポリ水酸化フラーレン $C_{60}(OH)_{12}$ の粉末90mgを取り、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約5トン/cm²であった。その結果、このポリ水酸化フラーレンの粉末は、バインダー樹脂等を一切含まないにも拘わらず、成形性に優れており、容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300μmであった。

【0113】このポリ水酸化フラーレン凝集ペレットを用いて、その両側に白金担持カーボンを塗布し、図1に示すような本発明に基づく水素ガスセンサーを作製した。そして、第2極4側に1気圧の水素ガスを流しながら、第1極3の側には測定ガスとしての水素含有ガス(H_2/N_2)を供給し、前記測定ガス中の水素濃度(H_2/N_2 比)を変化させて、両電極間の起電力を測定した。この結果、図18に示すように、水素濃度の対数に比例する起電力が得られた。

【0114】実施例6

上記に得られたポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル $C_{60}(OSO_3H)_m(OH)_n$ (但し、 $m+n=10\sim12$) の粉末80mgを取り、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約5トン/cm²であった。その結果、この粉末は、バインダー樹脂等を一切含まないにも拘わらず、成形性に優れており、容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300μmであった。

【0115】このポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル凝集ペレットを用いて、その両側に白金担持カーボンを塗布し、さらに一方の側に多孔質ガラスを配し、本発明に基づく水素ガスセンサーを作製した。そして、他方の側に1気圧の水素ガスを流しながら、前記多孔質ガラスを配した前記一方の側に測定ガスとしての水素含有ガス(H_2/N_2)を供給し、前記測定ガス中の水素濃度(H_2/N_2 比)を変化させて、両電極間の電位差により誘起される電流量の関係を調べた。その結果、図19に示すように、電圧100mV以上で限界電流が発生し、本発明に基づく水素ガスセンサーは、印加電圧に依存することなく、水素ガス濃度と限界電流値を一对一に対応させることが可能であった。

【0116】以上、本発明を実施の形態及び実施例について説明したが、上述の例は、本発明の技術的思想に基づき種々に変形が可能である。

【0117】例えば、前記プロトン伝導体として、ポリ水酸化フラーレン $C_{60}(OH)_{12}$ やポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル $C_{60}(OSO_3H)_m(OH)_n$ (但し、 $m+n=10\sim12$) を用いた例を示したが、前記プロトン解離性の基は、前記-OH、-OSO₃H以外に-COOH、-SO₃H、-OPO(OH)₂、-C₆

H_4-SO_3H のうちの少なくとも一つが好ましい。

【0118】また、前記プロトン解離性の基の導入対象となる母体は、前記フラーレン分子に限られず、炭素原子を主成分とするクラスターであれば特に限定されず、例えばカーボンナノファイバーやカーボンナノチューブ等も好適に用いられる。

【0119】また、前記電極に工夫を凝らし、例えばパラジウム等の水素選択透過膜（前記拡散層）を配してもよい。

【0120】さらに、本発明に基づく水素ガスセンサーの構造、形状、大きさ等は、使用目的に応じて適宜選択可能である。

【0121】

【発明の効果】本発明によれば、前記プロトン伝導体は、炭素原子を主成分とするクラスターの炭素原子に少なくとも一つのプロトン解離性の基を導入し、これによって得られたクラスター誘導体によって構成されているので、乾燥環境下でも良好なプロトン伝導特性を示す。従って、本発明の水素ガスセンサーの動作及びその始動特性において湿度に関する制約がなく、真空を含む乾燥環境下での使用が可能となる。但し、前記プロトン伝導体は、乾燥状態で十分なプロトン伝導性を示すが、水分が存在していても差支えない（この水分は外部から浸入したものでもよい）。

【0122】また、このプロトン伝導体は常温を含む広い温度域（少なくとも約160℃～40℃の範囲）にわたって高プロトン伝導性を発揮することが可能であり、より広い温度領域においてセンサーを動作させることができる。

【0123】さらに、前記クラスターは構造的に安定であり、基本的に化学的にも安定である。このクラスターの炭素原子に少なくとも一つの前記基を導入して得られる前記クラスター誘導体の中には、300℃以上の状況下においても構造・化学的な安定性を有するものもあり、過酷な高温下でのセンサー動作も可能となる。

【0124】また、前記クラスター間には強い凝集力が働くために、例えば緻密な膜を形成することができる。その結果、水素ガスの透過を最小限に抑えることができ、幅広い水素濃度領域において正確な測定を行うことが可能となる。

【0125】従って、本発明の水素ガスセンサーは、極めてシンプルな構造であり、水分の有無に左右されず、特に乾燥状態でも敏速に正常作動し、かつ幅広い温度領域において使用可能であり、従来になく低消費電力とガ

ス選択性を実現する、高機能な水素ガスセンサーである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に基づく水素ガスセンサーの一例の概略断面図である。

【図2】本発明に基づく水素ガスセンサーの使用例を示す概略図である。

【図3】本発明に基づく水素ガスセンサーにおけるプロトン伝導体として好適に用いられる、フラーレン誘導体の一例であるポリ水酸化フラーレンの構造図である。

【図4】同、フラーレン誘導体の例を示す模式図である。

【図5】同、フラーレン分子のみの模式図である。

【図6】プロトン解離性の基の導入対象の母体となるカーボンクラスターの種々の例を示す模式図である。

【図7】同、カーボンクラスターの他の例（部分フラーレン構造）を示す模式図である。

【図8】同、カーボンクラスターの他の例（ダイヤモンド構造）を示す模式図である。

【図9】同、カーボンクラスターの更に他の例（クラスター同士が結合しているもの）を示す模式図である。

【図10】同、筒状炭素質誘導体の構造図である。

【図11】同、誘導体の模式図である。

【図12】同、別の筒状炭素質誘導体の模式図である。

【図13】本発明に基づく水素ガスセンサーにおけるプロトン伝導体の一例を示す模式図である。

【図14】本発明の実施例によるフラーレン誘導体のプロトン伝導度の時間依存性を比較して示すグラフである。

【図15】同、フラーレン誘導体のプロトン伝導度の時間依存性を併せて示すグラフである。

【図16】同、フラーレン誘導体のプロトン伝導特性の温度依存性を比較して示すグラフである。

【図17】同、フラーレン誘導体の熱重量分析結果を比較して示すグラフである。

【図18】同、本発明に基づく水素ガスセンサーの水素濃度による起電力変化を示すグラフである。

【図19】同、印加電圧による電流値の変化を示すグラフである。

【符号の説明】

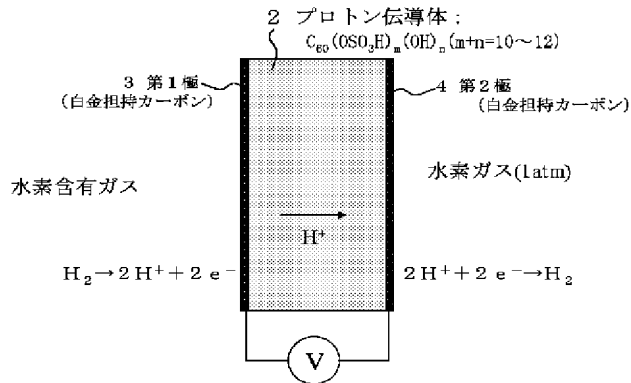
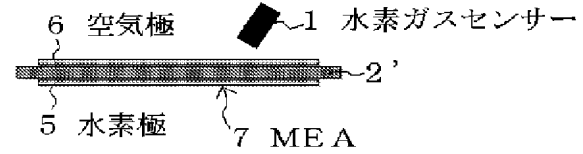
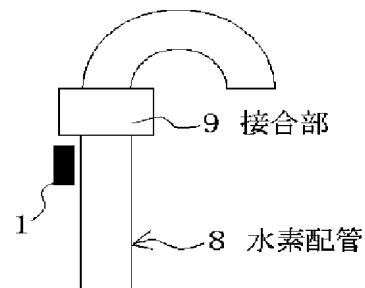
1…水素ガスセンサー、2、2'…プロトン伝導体、3…第1極、4…第2極、5…水素極、6…空気極、7…MEA膜、8…水素配管、9…接合部

【図1】

【図2】

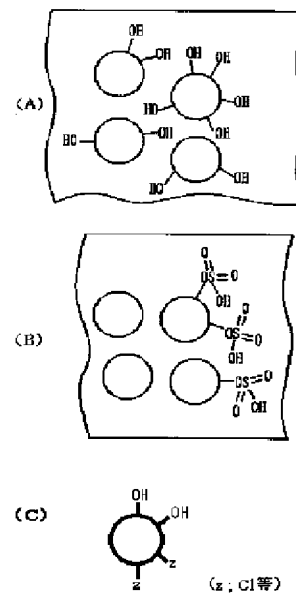
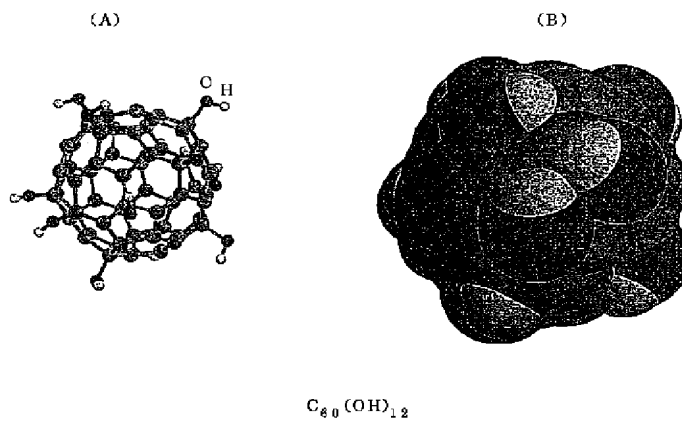
本発明における水素ガスセンサー1の形態の一例

使用例

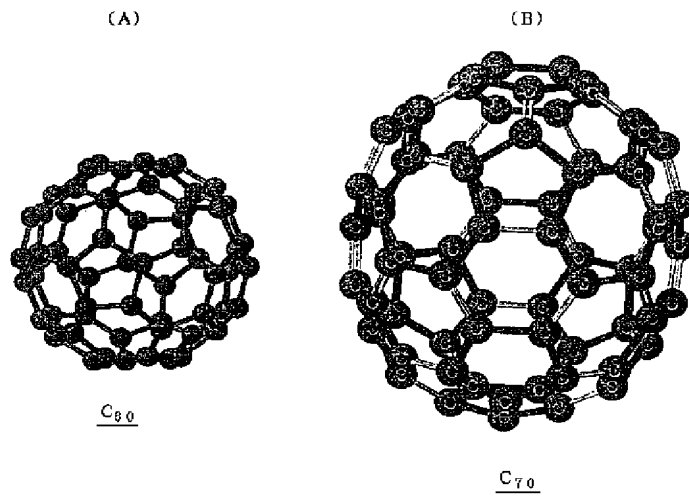
(a) 燃料電池MEAの水素極から空気極への
水素リークモニター(b) 水素ガス配管
接合部のもれチェック

【図3】

【図4】

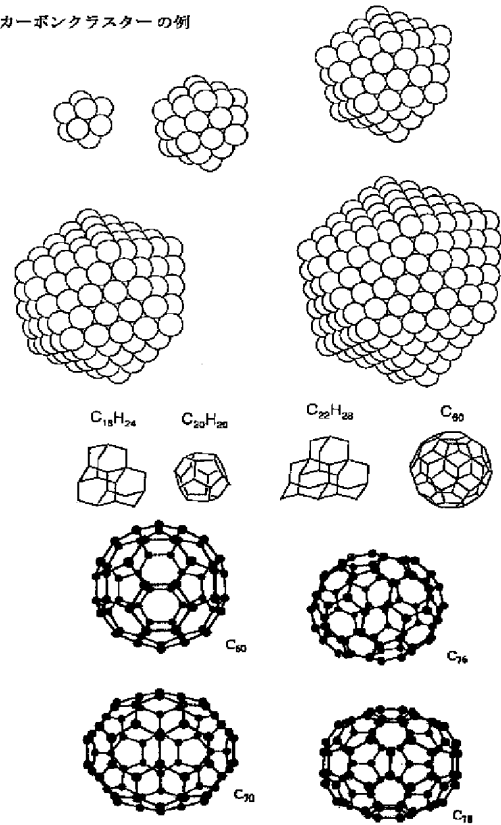


【図5】



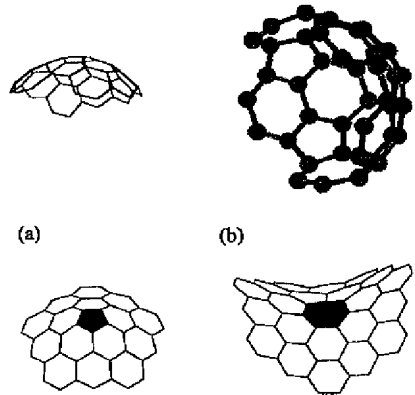
【図6】

カーボンクラスターの例



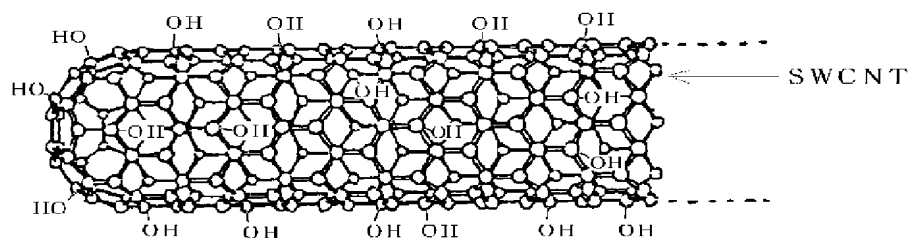
【図7】

カーボンクラスターの例：部分フラーレン構造のもの



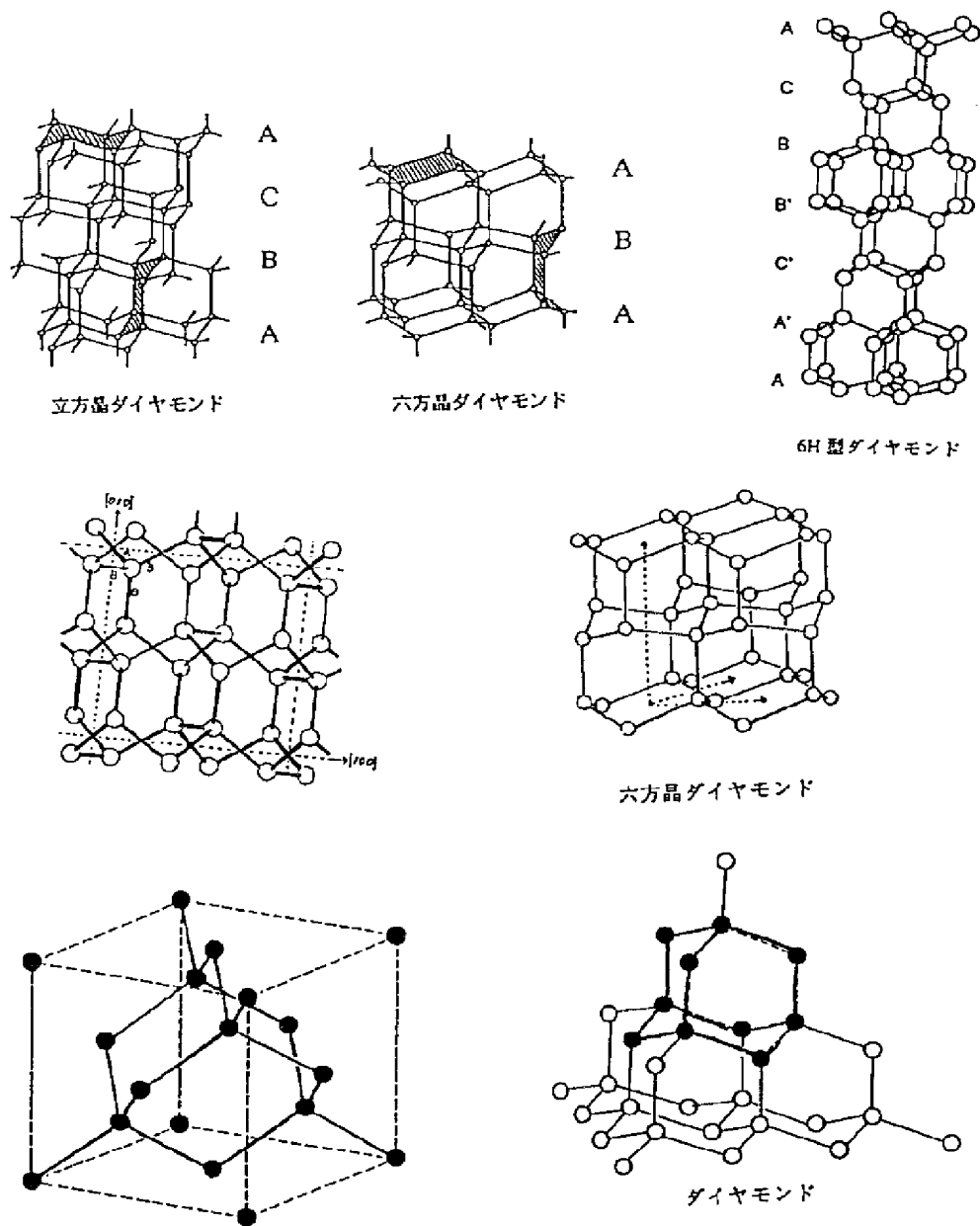
注) 黒くつぶした部分は5員環
又は7員環を示す。

【図10】



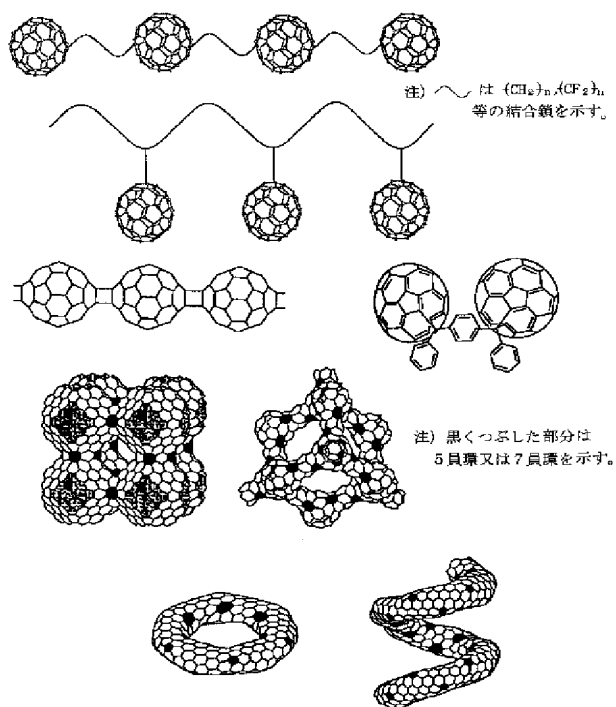
【図8】

カーボンクラスターの例：ダイヤモンド構造のもの

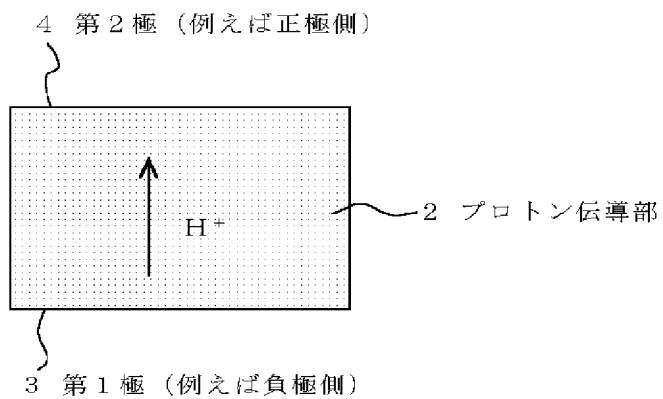


【図9】

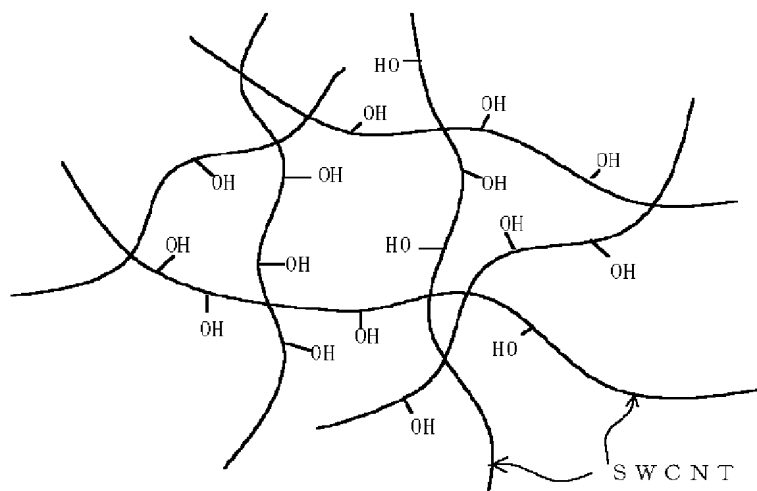
カーボンクラスターの例：クラスター同士が結合したもの



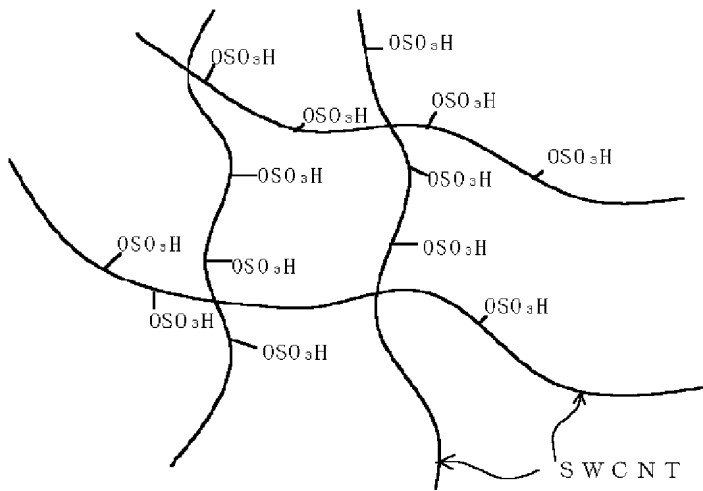
【図13】



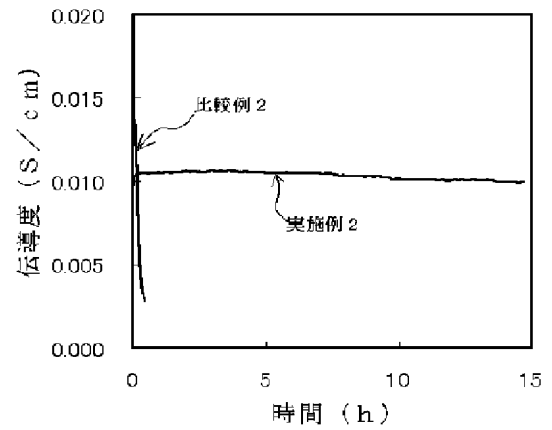
【図11】



【図12】

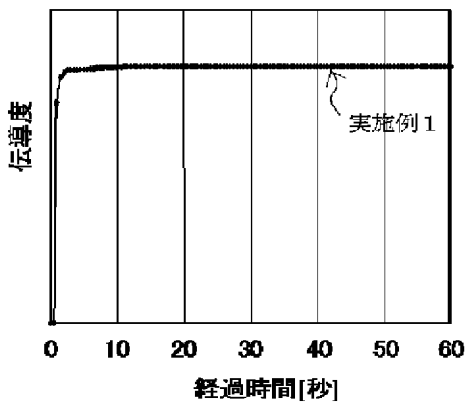


【図15】

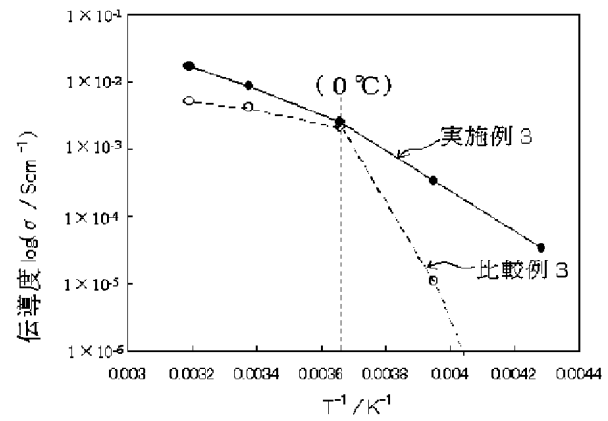


【図14】

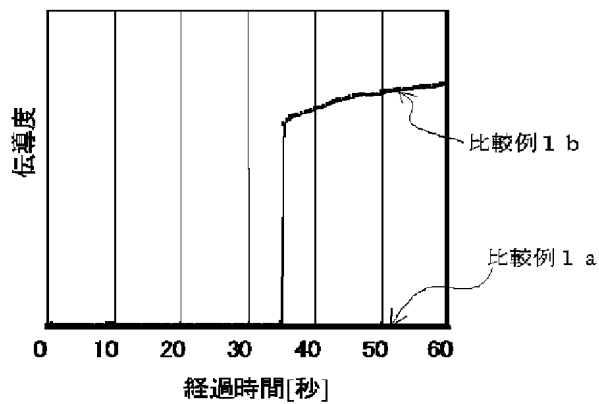
(a) フラーレン系伝導体



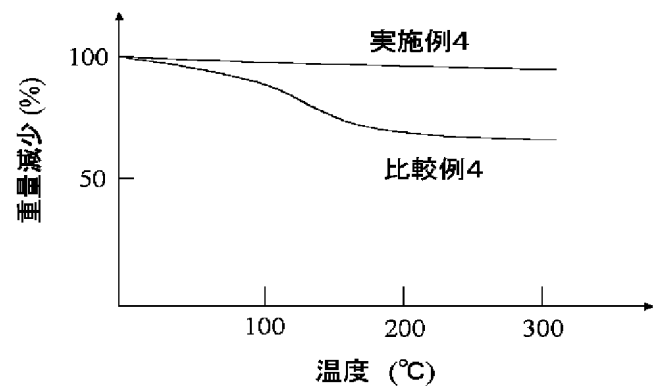
【図16】



(b) 高分子系伝導体

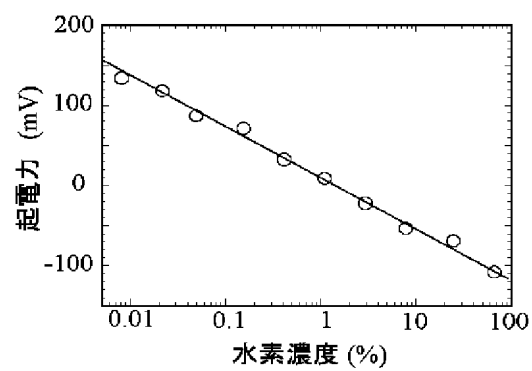


【図17】



【図18】

実施例5



【図19】

実施例6

